# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

03-011703

(43)Date of publication of application: 21.01.1991

(51)Int.CI.

H01F 1/00 H01L 21/20

H01L 21/203

(21)Application number: 02-140167

(71)Applicant: INTERNATL BUSINESS MACH

CORP (IBM>

(22)Date of filing:

31.05.1990

(72)Inventor: CHANG LEROY L

**ESAKI LEO** 

**MUNEKATA HIRO** 

OHNO HIDEO

**VONMOLNAR STEPHAN** 

(30)Priority

Priority number: 89 359294

Priority date: 31.05.1989

Priority country: US

# (54) MAGNETIC MATERIAL AND ITS MANUFACTURE

## (57) Abstract:

PURPOSE: To exhibit desirable magnetic transition, and enable matching with semiconductor, by using specified group III-V or group IV material or compound which contain arbitrary transition elements or rare earth elements as a part of material or compound. CONSTITUTION: Magnetic material or compound is constituted of group III-V or group IV material or compound which contain arbitrary transition elements or rare earth elements as a part of the material or the compound. The amount of the elements is set to be sufficient to make the material or the compound change to the locally ordered magnetic state from the paramagnetic state. In the formula of III-V, III is one out of group IIIB being typical elements, or mixture of them, and V is one out of group VB being typical elements or mixture of them. The formula IV is simple substance semiconductor, and at least one out of group IVB being typical elements. Thereby magnetic material or compound which exhibit desirable magnetic phase transition and match with general semiconductor can be obtained.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision

⑩ 日本国特許庁(JP)

① 特許出願公開

# ⑫ 公 開 特 許 公 報 (A)

平3-11703

®Int. Cl. 5

識別記号

庁内整理番号

❸公開 平成3年(1991)1月21日

H 01 F 21/20 21/203 H 01 L

7303-5E 7739-5F M

7630-5F

審査請求 有 請求項の数 2 (全8頁)

50発明の名称

磁気物質及びその製造方法

顧 平2-140167 2045

会出 願 平2(1990)5月31日

優先権主張

@1989年5月31日@米国(US)@359294

@発明者

明

@発

レロイ・リーゴング・

チャング

アメリカ合衆国ニューヨーク州ゴルデンズ・プリッヂ、マ ナー・ドライブ・ピイー・オー・ポックス548番地

アメリカ合衆国ニユーヨーク州カトナ、ヤング・ロード・

ボツクス105・アール・アール4番地

金田 田 人

インターナショナル・

レオ・エサキ

アメリカ合衆国10504、ニューヨーク州 アーモンク (番

地なし)

ビジネス・マシーン ズ・コーポレーション

四代 理 人

弁理士 頓宮 孝一 外1名

最終頁に続く

#### 明明 細 . 3

- 1. 発明の名称 磁気物質及びその製造方法
- 2. 特許請求の範囲
- (1). 常磁性状態から局所的に秩序化された磁性 状態に物質を変化させるのに十分な量の少なくと も1つの遷移元素又は希土類元素を含む式Ⅱ-V 又は式Ⅳの磁気物質であつて、
- (a)前配式■-Vにおける□は、少なくとも 1つのⅡB族の典型元素であり、
- (b) 前記の式II-VにおけるVは、少なくと も1つのVB族の典型元素であり、
- (c) 前記の式IVは少なくとも1つのIVB族の 典型元素であることを特徴とする磁気物質。
- (2)。常磁性状態から局所的に秩序化された磁性 状態に物質を変化させるのに十分な量の還移元素 又は希土類元素を含む式皿・V又は式Ⅳの磁気物 質を製造する方法であつて、

少なくとも1つの00B族の典型元素及び少なく とも1つのVB族の典型元素又は少なくとも1つ

のNB族の典型元素と、少なくとも1つの遷移元 素又は少なくとも1つの希土類元素とを基板上に 非平衡状態で付着することを特徴とする磁気物質 製造方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、固体デバイスのための新種の磁気材 料又は化合物、及びその製造のための新しい方法 に関するものである。これらの新しい磁気材料又 は化合物は、これまでに製造されたことのない皿 - V型の希薄磁性半導体(DMS)を含む。従来 技術のDMS材料は、代表的にI-Ⅵ型である。 〔従来の技術〕

Ⅱ-Ⅵ型のDMS材料の外延的な論文が、アカ デミツク・プレス社からの"半導体及び半金属"、 Vol. 2 5 希爾磁性半導体(副題) 1 9 8 8 年に、 発表されている。II-VIDMS化合物は、この技 術分野において周知の方法によつて、様々な遷移 金属を結晶排造に混入させて調整される。

ilegemsらによるJournal of Appl.Phys.Vol.

46.No.7、1975年7月、pp. 3059~3065は、マンガン(Mn)等の返移金属を不純物として注入(ドーブ)したガリウムヒ素(GaAs)のようなⅡ~V化合物の製造について配配している。達成されたマンガンの漫度は最高101°Cm・3である。基板温度が560℃~600℃の観度にはないということを、著名らは報告している。化化合物の分子線エピキタン(MBE)製造のクスーセンの分子線エピキタン(MBE)製造のクスーセン流出計算及び満定によってマンガンの量を制御にあることを示した。

Desimone らによる、J. app1. Phys. Vol. 5 3 (7)、P. 4 9 3 8、1 9 8 2 年 7 月は、 [legens らの研究をさらに発展させ、基板内へのマンガンの混入と競合ないしは拮抗して、HnをドープしたGaAs層の成長表面上で、マンガンが脱着及び蓄積することを示すデータを明らかにした。 基板温度を高くすると、この拮抗が大きくなるということも認められた。さらにヒ素及びマンガンは、マンガン原

Ilegens らの同データと関係付けられる。

この文献は化合物の製造に使用される異なる元素が別の伊又はセルに入れられる(すなわち、MBE付着前には混合されない)ようなMBEによるこのような材料の製造について辞細に記述している。

Freyらによる、Journal of Phys,c:固体物理学、Vol. 2 1、1988年、pp. 5539~5545は、5.1×10<sup>10</sup>ca<sup>-3</sup>程度までマンガンをGaAsにドープすることを明らかにしている。これらのドーピングの程度は、局所的に秩序化された磁性状態を生じさせない。

Rantienらによる、Inst.Phys.Cont.Ser.No.9

1:第3章、Heraklion Greece、1987年、pp.

239~242は、AlGana中のマンガンのいくつかの特定なドーピングのレベルを示し、この材料の中に存在するマンガンの濃度は、局所的に秩序化された磁性状態を生むのに不十分であるということを、他の測定から明らかにしている。考者は、化合物の研究に光ルミネセンス測定を用いている。

子のモビリティを減少させる表面会合錯体を形成し、それによつて脱着や混入を阻害し、表面上の蓄積マンガンを増加させる。例えば500℃~600であるとは異ない。 が放けるれ程顕著ではなかった。組成中のマンガンの最大量は、約101°cu-3であつた。

Asahi らによる、Japanese Journal of Appl. Phys., Vol. 18, No. 3, 1979年3月、pp. 565~573は、10<sup>110</sup>cm<sup>-2</sup>を超えないインジウムガリウムヒ素(InGaAs)中のマンガンのキャリア濃度について開示している。このような濃度では、局所的に秩序化された磁性状態(locally ordered magnetic state)は現われない。著者は、InGaAsエピ層の製造に、リン化インジウム(InP) 基板を使用すると記述している。例えば500℃のような、高温に保つと、InP 基板の表では500℃のような、正ピ層を数百人成長させるまでは420℃付近に基板を保ち、その後520℃まで上げる。低温でドープするInGaAsエピ層は開示されていない。クヌーセン流出のデータは、

Prinz らによる米国特許第 4.8 2 3.1 7 7号は、II - VI型の希薄磁性半導体材料について論じている。これらの化合物はGaAs基板上に成長させられ、クロム、マンガン、鉄、コバルト及びニッケルを含む。GaAsは基板として用いられるにすぎず、希薄磁性半導体材料として用いられるというわけではない。

### (発明が解決しようとする課題)

序(magneric ordering)を示す物質又は化合物を提供することである。本発明の他の目的は、常磁性から局所的に秩序化された磁性状態に移る新材料又は化合物を提供することである。本発明の他の目的は、以上のような特性を、至進及び室温よりもそれ程高くならない温度で示すような材料又は化合物を提供することである。

### (課題を解決するための手段)

DMS材料及びその応用は、この技術分野では 周知であり、しばしば半磁性半導体と呼ばれる。 これらの従来技術の組成は一般に、Mn<sup>s</sup>・のよう な磁気イオンがI-Vi結晶格子の置換位置に退入 される、混合半導体結晶である。

DMS材料は、記憶機能を有し、そこで磁気光学的な書き込み/読み取りに使用でき、電界(又は磁界)誘導磁性及び電子のスイッチとして使うことができる磁性秩序及び電子伝導性を示す。

おそらく、磁気特性を与えるローV物質の中に かなりの量の元素を入れることが困難であるため に、良好なDMSローV化合物は、いままで製造 されていない。この点で前出のDeSimoneらは、GaAs層の中へマンガンを混入させる時のいくつかの問題点を記述している。GaAsは、マンガン原子のモビリティを波少させる表面会合錯体を形成し、マンガンの脱者及び混入を阻害し、さらに成長表面上のマンガンの蓄積を増加させる。

Ⅱ-VI型のDMS材料に、磁気特性を与えるために使用される一般的な元素は、選移元素である。マンガンのような、Ⅱ-V化合物と関連する材料は、10<sup>18</sup>cm<sup>-3</sup>を超える濃度でこれらの化合物の中に混入されたことはなかった。このレベルにおいて、選移元素は不純物(ドーパント)として最もよいと考えられる。

本発明は、固体デバイスのための新種の磁気材料又は化合物及びそれらの材料の製造方法からなる。そして、本発明の材料又は化合物は、常磁性状態がら局所的に秩序化された磁性状態に、材料又は化合物を変えるのに十分な量の任意の遷移元素又は任意の希土銀元素を、物質又は化合物の一部として含む式皿・V又はIVの材料又は化合物か

らなる。この式Ⅲ−V又はⅣで、

(a) 上記の式田-Vにおける田は、典型元素である田B族(周期表によつては田A族ということもある)のホウ素、アルミニウム、ガリウム、インジウム及びタリウム(特にアルミニウム、ガリウム及びインジウム)のうちの1つ又はこれらの混合物である。

(b)上記の式Ⅱ-VにおけるVは、典型元素であるVB族(周期表によつではVA族ということもある)窒素、リン、ヒ素、アンチモン及びピスマス(特にリン、ヒ素、アンチモン)のうちの1つ又はこれらの混合物である。

(c)上記式はIVは一つの単体半導体(
elemental semi conductor)で、典型元素である
IVB娘(周期表によつてはIVA族ということもあ
る)のうちの少なくとも1つである。

運移元素とは、一般には最外殻よりその内側の 殻が完全には満たされていない元素である。 尚、 本明細書で遺移元素という時は、説明の都合上希 土類元素を除いたものを指すことがある。 希土類 元素とは、いわゆるランタノイドであり、原子番号57~71の元素を含む。好ましい遷移元業は、 前述の族の第4周期における元素、特に元素周期 表のVA、VIA、WIA及び個族における元素から なる。特にクロム、マンガン、鉄、コパルト及び ニッケルである。

上記のように、例えば強磁性状態、フェリ磁性 状態、(例えば遷移元素の混合材料が使用される 場合は)スピン・グラス又は反強磁性状態のよう な、常磁性状態から局所的に秩序化された磁性状 態に新材料又は化合物を変換するのに十分な量の、 遷移元素又は希土類元素が含まれている。本発明 の新材料又は化合物は、前述のような様々な磁性 状態の秩序を持つことができる。

添付した図のデータは、ここで記述された材料の強性性状態を測定することによって得られた。 そして前述のように、添付した図に正規化した過 度に対する正規化した磁化をプロットした。

他の実施例において、新材料又は化合物中の遷 移元素の機度を、約10<sup>88</sup>cm<sup>-3</sup>より多く、特には 約1020円3ないし約1022円3とした。

本発明の新材料又は化合物は、特にDMS材料 に重要である。なぜなら常磁性状態から局所的に 秩序化された磁性状態への変換は、室温よりもわ ずかに高い温度範囲まで、特には約1Kないし約 350Kで起こるからである。一般的にはⅡ-V 物質の中に非常に入りにくいとされている様々な 元素は、合成の際の強い非平衡の付着又は成長の 状態で、そのような材料に混入することができる という本発明の知見に基づいて、本発明の材料又 は化合物を観整できる。非平衡は、遷移元素と化 合されるM-V材料の平衡によつて、より理解さ れる。前出のDeSisoneらは、MBEプロセスによ つてマンガンが導入されるGaAsのような 🗓 - V材 料又は化合物の下記の製造方法を開示している。 この方法によればその表面にMnAsの第1層を平衡 状態で有する約10 <sup>18</sup> cm - 2の量のマンガンをドー ピングしたGaAs層が形成されるため、第2層であ るこのGaAs中へのこれ以上のマンガン混入が防止 される。すなわち、このM-V系(第2層)は、

代表的には、従来の技術の方法では約500℃ないし約600℃の基版温度を採用した。本発明に従えば、基板の付着温度は約150℃ないし約400℃である。

Ⅲ-V物質中への遷移元素の導入の総時間を減 らすことによつても、前述の方法に非平衡状態を 非平衡の付着又は成長の状態を本発明の新材料 又は化合物の前述の製造方法に導入するいくつか の方法があるが、選移元素がその上に付着される ローソ基板のような基板の温度を低くする方法が 好ましい。

MBE製造方法の場合、非平衡状態を得るため

取り入れることができる。本発明の方法における 選移元素に対するV族元素の分圧比を従来の技術 を採用するよりも高いレベルに保持することによ つても、非平衡状態が生じる。

"化合物(Compound)"という語は、共有結合、配位共有結合又はイオン結合のような周知の化学的結合によつて互いに結合される、本発明の原子又は分子元素を含む。

"材料(material)"という語は、元素間に化学

結合が形成されないような様々な元素の混合物を含む。"材料"は、"化合物"を伴う"材料"の 混合物をも含む。

"物質(substance)" という語は、"化合物" 及び"材料"を含む。

一般的に基板温度が約150℃から約450℃の範囲又は約150℃から約400℃以下の範囲では、この範囲の上端で材料の製造が有利であるのに対し、化合物の製造はこの範囲の下端で有利となる。

本明知書で"還移元素"という語は、説明の都 合上、希土類元素を除いたものを指すことがある。 (実施例)

次の例は、10°0cm-3より多い量の退移元素を 化合させた II – V化合物の製造を示している。例 は何度か繰り返され、得られた結果は再現可能で あることが実験により確認された。

Gai-x Mn. Asの鋼整

ガリウム、マンガン及びヒ素に対して個別の流 出セルを持つMBB装置が使用された。セルは、

リウム及びヒ素とマンガンは平衡ではなく、約 1 0 <sup>z e</sup> ca <sup>- z</sup> よりも大きいと料定されたマンガンの濃 度の維持に関して、使用された方法は成功であつ た-

このように製造した材料の最初の測定によつて、 材料が望まれる結晶構造であり、半導体の特性を 示す基本的光吸収端(バンド・ギャップ測定)を 有することが示された。

400℃で付着されたGaNnAsフィルム(
GaNnAs; Ga/Nn/As=0.9/0.1/1.0)の磁化
データは、約310 Kにおける局所的に秩序化された磁性状態が常磁性状態への磁性相転移を示す。
したがつて、本発明の新材料又は化合物は磁気
光学的書き込み/読み取り(ファラディ効果又は
カー効果)の応用に利用できる。

Int-z Max Asの調整

もう1つの例は、InHnAsである。これは、MB Eによつて150でから300での温度で、GaAs (100)及びInAs (100)のどちらの上にも 付着される。反射高エネルギー電子回折(RHE 基板に向けられた。それぞれのセルは、セルの閉口部とGaAs(100)からなる基板との間にはさまれた、独立して制御できるシャッタを有する。 基板温度は、200でから450での間に調節され、付着前に、イオンゲージによつてビーム強度は4×10~\*Torr. に調節され、ガリウム(998で)ビーム強度は85×10~\*Torr. に調節され、カリウム(998で)ビーム強度は4×10~\*Torr. に調節された。200人/min の正味の成長速度が、約25μmの膜厚を持つGae.・Hno... As化合物を得るために維持された。

Ga/Hn/Asの比を測定するために、電子マイクロプローブを用いてこの薄膜(以下、フィルムともいう)を分析した。

また、フィルムが2.5μmの膜厚までなつた後、フィルムの表面上の結晶の完成度を評価するために、電子回折によつても分析した。電子囲折の測定は、結晶の分解 (Crystai desradation)が生じていないことを示した。徒つてフィルムの中のガ

8D) の観察から、In/Mn/As=0.9/0.1/1. 0 の平均組成の範囲内でのエピタキシヤル成長の プロセス全体において、相分離も三次元的に密集 したアイランドも顕著に衷われていない。(1× 1) の基本的な鴇のパターンによつて成長を始め、 (2×1)のパターンで徐々に表面構造を再配置 させ、2μmの厚さのフィルムが付着された後も 続く。このように調整されたInHnAsフィルムは、 鏡のような裏面であり、大気状態における自然線 化の明らかな微微はない。マンガンの磁気の効果 は、この材料においてかなり強く現われる。30 0℃の基板温度で付着させたIn/Mn/As=0.97 /0.03/1.0の組成を持つフィルムは、磁性秩 序を示し、300K付近で強磁性から常磁性への 転移する。これは、材料中のマンガンがMnAsのよっ うな作用をすることを示唆している。フィルムは 運営性であるが、挙動は複雑である。ホール係数 の符号は、77Kにおいて正孔と同じあるが、室 溢においては電子と同じである。別の重要な特徴 は、主体となる半導体との整合性である。InMnAa

上のInAsのエピタキシャル成長も、MBBによつて得られた。この場合、InAsのエピ相のRHBB Dのパターンは、InMnAs層のように(2×1)の 同じパターンを保有する。InAs(150ns)ー InMnAs(150na)の交互の24層の多層構造が、 1層のInMnAs中に観察されるのと同様の強磁性の 特性を持つように製造された。

200℃の基板温度で付着されたInHnAsフィルム(In/Hn/As = 0.9/0.1/1.0)の磁化作用は、希障磁性半導体に観察されるようなキュリーーヴァイスの法則に従う。

同じ方法がⅢ~V材料中への希土類元素の導入 に使用でき、同様にⅣ族半導体材料を、前述の逐 移元素又は希土類元素、特には前述の遷移元素と 組み合わせてもよい。

本発明の材料又は化合物においては、II - V 又はIV化合物、遷移元素又は希土類元素の様々な組み合わせが可能である。

式II-Vの中のII族の元素の様々な組み合わせは、II族の元素の3つまでの組み合わせからなる

ことによつて、様々な付着ができる。このMBB 装置は、付着されることになつている様々な元素 を含む個別のセルを持ち、それぞれのセルはシャ ツタによつて耐御される。このシャツタは、開い ている場合には基板に衝撃を与えるためにセルか 6分子線を出し、閉じている場合には基板に衝撃 を与えないように分子線をさえぎる。例えば、材 料又は化合物中へ混入されることになつているす べての元素で、基板に同時に衝撃を与えることや、 本発明に従って形成される材料又は化合物を、元 素の連続又は元素の組み合わせの中に構築するよ うに、連続的にシャツタを聞いたり閉じたりする ような様々な付着技術も採用できる。例えば、基 板上に運移元素(マンガン等)、V族の元素、皿 族の元素及びV族の元素を、一気に又は長い時間 かけて付着させてもよい。このことについては、 どんな連続の組み合わせでも、遷移元素(又は希 土類元素)とⅢ一V材料又は化合物、又はⅣ材料 又は化合物との組み合わせを促進させるために使 用できる。

同様に、IV族の材料又は化合物に元素の組み合わせを使用する方法で、少なくとも1つの選移元素又は希土類元素が材料又は化合物の中に存在するという条件で、0ないし3つの選移元素及び0ないし3つのFX族の元素が使われる。

例に示されるようなMBBプロセスを使用する

CVD法やイオン注入を同様に実行させると、 製造に使用される元素の同時又は連続の組み合わせによつて、本発明の材料又は化合物が調整される。

本発明に従って元素の組み合わせを採用して作られる様々な材料又は化合物の例は以下のようである。

1. 2元系の町一V化合物を伴う遷移金属 ガリウムーマンガンーヒ素(GaMnAs)、インジ ウムマンガンヒ素(JaMnAs):インジウムーマン ガンーアンチモン(InMnSb)、インジウムー鉄ー ヒ素(InPeAs)、ガリウムークロムーアンチモン (GaCrSb)。

2. 3元系のⅢ-V化合物を伴う遷移金属 ガリウム-インジウム-マンガン-ヒ素( GainMnAs)、ガリウム-アルミニウム-マンガン -アンチモン(GaA & MnSb)、インジウム-マンガ ン-ヒ素-アンチモン(InMnAsSb)、ガリウム-クロム-ヒ素-アンチモン(GaCrAsSb)。

3、4元系のⅡ-V化合物を伴う遷移金属

# **BEST AVAILABLE COPY**

開平3-11703 (ア)

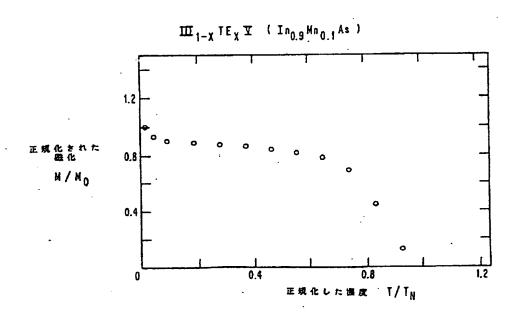
ガリウムーインジウムーマンガンーヒ素ーリン(GaInMnAsP)、ガリウムーアルミニウムーインジウムーマンガンーアンチモン(GaA & InMnSb)。 (発明の効果)

本発明は、室温よりもそれ程高くならない温度 で、常磁性状態から局所的に秩序化された磁性状 態へ移るような、新材料及び化合物を提供するこ とができた。

## 4. 図面の簡単な説明

図は、本発明の新化合物の1つ、 II -- TEx V (In -- - Mn -- : As) の、正規化した磁化対正規 化した温度を示す。

出顧人 インターナショナル・ビバネス・マシーンズ・コーポレーション 代理人 弁理士 頓 宮 孝 一 (外1名)



第1頁の続き・

**個発 明 者 ヒロ・ムネカタ アメリカ合衆国ニューヨーク州マホバツク、アーチャー・** 

ロード・ポツクス 5番地

**⑩発 明 者 ヒ デ オ ・ オ オ ノ アメリカ合衆国ニューヨーク州オシニング、パイネスブリ** 

ツヂ・ロード791番地

の発 明 者 ステフアン・ポンモー アメリカ合衆国ニユーヨーク州オシニング、サイスカ・ロ

ルナー ード810番地